

# 利用EBSD分析盲孔填充之各階段的電鍍銅微結構

## EBSD Characterization of Blind Hole Fillings by Electrolytic Cu Deposition

陳昶志<sup>1</sup> ■ 張景勛<sup>1</sup> ■ 許令煌<sup>1</sup> ■ 呂名凱<sup>1</sup> ■ 何政恩<sup>2</sup>  
C.C. Chen<sup>1</sup>, J.S. Chang<sup>1</sup>, L.H. Hsu<sup>1</sup>, M.K. Lu<sup>1</sup>, C.E. Ho

為了滿足電子工業對元件更快速及小封裝體積的追求，三維積體電路 (three-dimensional integrated circuit, 3D IC) 和多層印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 上之高密度互連 (high density interconnection, HDI) 技術近年快速發展。使用電鍍銅來填充通孔 (through hole) 或盲孔 (blind hole)，以形成各導線層的縱向連結線路是其中至為關鍵的步驟。由於電鍍銅的微結構特徵往往決定了電鍍銅填充的信賴度，因此在鍍銅填充技術中，有關電鍍銅的微結構/晶體特徵是亟需被建立的。本研究藉由場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)，並搭配電子背向散射繞射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 分析技術，以深入探討電鍍銅用於盲孔填充之形貌與晶體結構特徵。研究結果顯示，電鍍銅的沉積過程大致可區分為三個時期：(1) 沉積初期 ( $t=20-25$  min)，電鍍銅係以共構 (conformal) 方式沉積；(2) 向上沉積期 ( $t=25-35$  min)，電鍍銅由盲孔底部快速沉積向上；(3) 沉積末期 ( $t=35-80$  min)，電鍍銅沉積至孔口時速度趨緩，最終孔銅則與面銅趨於整平。EBSD 分析結果顯示，電鍍銅在沉積初期主要以  $[111]\parallel\text{TD}$  (TD: transverse direction) 取向進行沉積。在向上沉積期，電鍍銅改以  $[111]\parallel\text{TOA}$  ( $\sim 20^\circ$ ) 取向為主。在沉積末期，電鍍銅則轉以  $[111]\parallel\text{RD}+[101]\parallel\text{RD}$  (RD: rolling direction) 為主要擇優取向。本研究承接過去通孔的研究，初步建立盲孔填充之電鍍銅微結構隨電鍍時間之演進情形。此一寶貴知識將可增進吾人對盲孔填充的瞭解，並提供電子工業之金屬化填充再精進的重要參考依據。

**關鍵字：**盲孔填充、電鍍銅、電子背向散射繞射、晶體取向

Blind hole (BH) electrolytic Cu filling is widely used in high density interconnection (HDI) technology for advanced printed circuit boards (PCBs). We studied the morphological and crystallographic evolutions of the electrolytic Cu fillings using an optical microscope (OM) and a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) equipped with an electron backscatter diffraction (EBSD) analysis system. We observed that the BH Cu fillings went through three different deposition regimes: (1) the initial deposition regime ( $t=20-25$  min), (2) the bottom up deposition regime ( $t=25-35$  min), and (3) the final deposition regime ( $t=35-80$  min). EBSD analyses showed that the Cu grains were predominantly oriented along  $[111]\parallel\text{TD}$  (TD: transverse direction) in the initial deposition regime. In the bottom up deposition regime,  $[111]$  Cu grains were predominantly oriented along the  $\sim 20^\circ$  takeoff angle direction. In the final deposition regime, the  $[111]\parallel\text{RD}+[101]\parallel\text{RD}$  (RD: rolling direction) orientations became dominant. These observations clarified the microstructural/crystallographic characteristics of electrolytic Cu fillings in the BH structure.

**Key words:** Blind hole (BH) filling; Electrolytic Cu; EBSD; Crystallographic orientation

元智大學化學工程與材料科學學系 (所) <sup>1</sup>研究生 <sup>2</sup>副教授

<sup>1</sup>Student, <sup>2</sup>Associate professor of Department of Chemical Engineering & Materials Science, Yuan Ze University

# 一、前 言

隨著超大規模集成電路 (very large scale integration, VLSI) 的快速發展，傳統二維 (2D) 封裝形式已無法滿足現今電子工業對元件多功能及小封裝體積的需求。因此具小體積、低功耗、及低成本的三維積體電路 (three-dimensional integrated circuit, 3D IC)，和多層印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 上之高密度互連 (high density interconnection, HDI) 技術即受到高度關注<sup>(1)</sup>。使用電鍍銅來填充通孔 (through hole, TH) 或盲孔 (blind hole, BH)，以形成連結不同導線層的垂直線路即是形成三維電子電路的關鍵技術。其中通孔乃利用鑽針以機械方式貫穿整個線路板之鑽孔，以提供上下層線路之通道。然而在電子產品對高線路密度及成孔效率的需求下，盲孔技術進而衍生。盲孔常採用雷射燒孔方式進行成孔，其內部呈現一有別於通孔的 U 型幾何結構。相較於通孔，小體積的盲孔更能有效提高電路板之佈線密度及成孔速度。現今雷射燒盲孔之孔徑已可達到小於 0.1 mm 的尺度。而成孔速率更可達到 18,000 個 / 分鐘，是傳統機械鑽通孔的 60 倍。

由於通孔 / 盲孔之幾何結構限制關係，故在進行電鍍時，鍍銅沉積方向與一般平面基板上鍍銅的沉積有所不同。電鍍銅沉積方向的差異，將有可能影響鍍銅的微結構及晶體結構特徵。這些特徵往往會決定了孔銅的電、熱、及機械等性質，進而影響電子產品的可靠性<sup>(2,3)</sup>。因此在鍍銅填充技術中，有關電鍍銅的微結構 / 晶體特徵是亟需被完整建立的。近年來 Ho 等人<sup>(4-7)</sup> 透過一系列研究，藉由場發射掃描式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 並搭配電子背向散射繞射技術 (electron backscatter diffraction, EBSD)，初步建立了電鍍銅於通孔結構中的沉積形貌與晶體微結構隨電鍍時間之演進情形。這些研究工作確認了電鍍槽內的噴流速度 (jet flow rate) 是影響電鍍銅沉積形態的關鍵因子。當噴流速度從 70 l/min 縮小為 40 l/min 時，電鍍銅的生長形態將從所謂之“蝴蝶沉積模式”<sup>(6,7)</sup> 轉為“狗骨頭沉積模式”<sup>(4,5)</sup>。有趣的是，EBSD 分析結果卻顯示不論以狗骨頭沉積模式<sup>(4,5)</sup> 或蝴蝶沉積模式<sup>(6,7)</sup> 來進行填充，其電鍍銅皆以  $\langle 111 \rangle$  為主要的擇優取向。

在狗骨頭沉積模式中<sup>(4,5)</sup>，電鍍銅於沉積初期係以  $[111] \parallel TD$  (橫向，垂直電場方向) 取向為主。在快速沉積期，電鍍銅改以  $[111] \parallel TD + [101] \parallel TD$  為主要的擇優取向。在沉積末期，電鍍銅又轉回  $[111] \parallel TD$  取向進行沉積 (但其  $\langle 111 \rangle$  所佔比例較沉積初期低)。相較之下，蝴蝶沉積模式中電鍍銅之晶體取向於沉積末期由  $[111] \parallel TD$  轉為  $[111] \parallel RD$  (縱向，平行電場方向) 為主<sup>(6,7)</sup>。這是因為通孔的幾何結構限制了電鍍銅的沉積方向<sup>(6,7)</sup>。我們推測在蝴蝶沉積模式中，電鍍銅於通孔中心處連接後之沉積行為應與電鍍銅盲孔填充機制相似<sup>(6,7)</sup>。然而，盲孔的特殊幾何結構 (單一開口) 與通孔 (兩端開口) 截然不同。此幾何結構上的差異將可能改變孔內電流密度分佈、電鍍液流動、及添加劑吸附位置，進而影響電鍍銅於孔內的沉積行為。雖然過去文獻對電鍍銅於通孔填充中之沉積形態及晶體結構特徵已有充分報導<sup>(4-7)</sup>，然而對於其在盲孔的報導仍然相當匱乏。本研究使用光學顯微鏡 (optical microscopy, OM) 與 FE-SEM，並搭配 EBSD 分析系統以分析盲孔填充過程中，電鍍銅之沉積形貌與晶體特徵演進。此一寶貴知識將可作為電子工業未來所需之電鍍銅填充製程再精進的參考依據。

## 二、實驗方法

圖 1 為本研究之盲孔製程與電鍍銅填孔流程示意圖<sup>(8)</sup>。本實驗流程是以 FR4 (型號: EI-6785GS-F) 板作為基材, 如圖 1a 所示。並利用 CO<sub>2</sub> 雷射燒孔技術 (功率: 5400 mJ、頻率: 100 Hz、鑽孔次數: 2 次) 製成入口端約 80 μm (直徑), 底端約 60 μm (直徑), 以及深度約 45 μm 的圓形盲洞, 如圖 1b 所示。在電鍍填孔前, 使用化學沉積法於盲孔孔壁上預先沉積一層約 1 μm 厚的化學銅以作為導電層, 如圖 1c 所示。接著以直流電方式電鍍銅, 以完成盲孔填充, 如圖 1d 所示。電鍍時間 ( $t$ ) 分別為 20 min、25 min、30 min、35 min、60 min、及 80 min。本研究所使用的電解液組成是 CuSO<sub>4</sub> (238.6 g/l)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (13.7 g/l)、Cl<sup>-</sup> (40.5 ppm)、日本 JCU 之 TF II-A [運載劑 (carrier) + 整平劑 (leveler)] (18.5 ml/l)、以及 TF II-B [光澤劑 (brightener)] (2.4 ml/l)。電鍍時為了增加電鍍液的均勻性, 因此電鍍槽中安裝了噴管組系統並固定噴流量為 2 l/min。與過往通孔填充<sup>(4-7)</sup>的電鍍流程不同的是, 本研究使用尺寸較小之哈林槽 (Haring cell) 於室溫下電鍍, 並固定電流密度為 2 A/dm<sup>2</sup>。

電鍍完成後, 將不同電鍍時間下所完成的電鍍銅填孔試樣先行鑲埋及橫截面拋光等金相處理步驟。由於純銅的延展性極高, 在金相處理時容易造成拋光面之結構損壞。這種人為損壞 (例如刮痕) 可能嚴重影響鍍銅之微結構 / 晶體分析。因此本研究特使用震盪拋光機 (VibroMet™ 2), 以減少研磨拋光時可能造成的人為損壞。接著使用 OM (Nikon Eclipse L150) 觀察鍍銅填孔的外觀結構。本實驗同時也利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM; type:

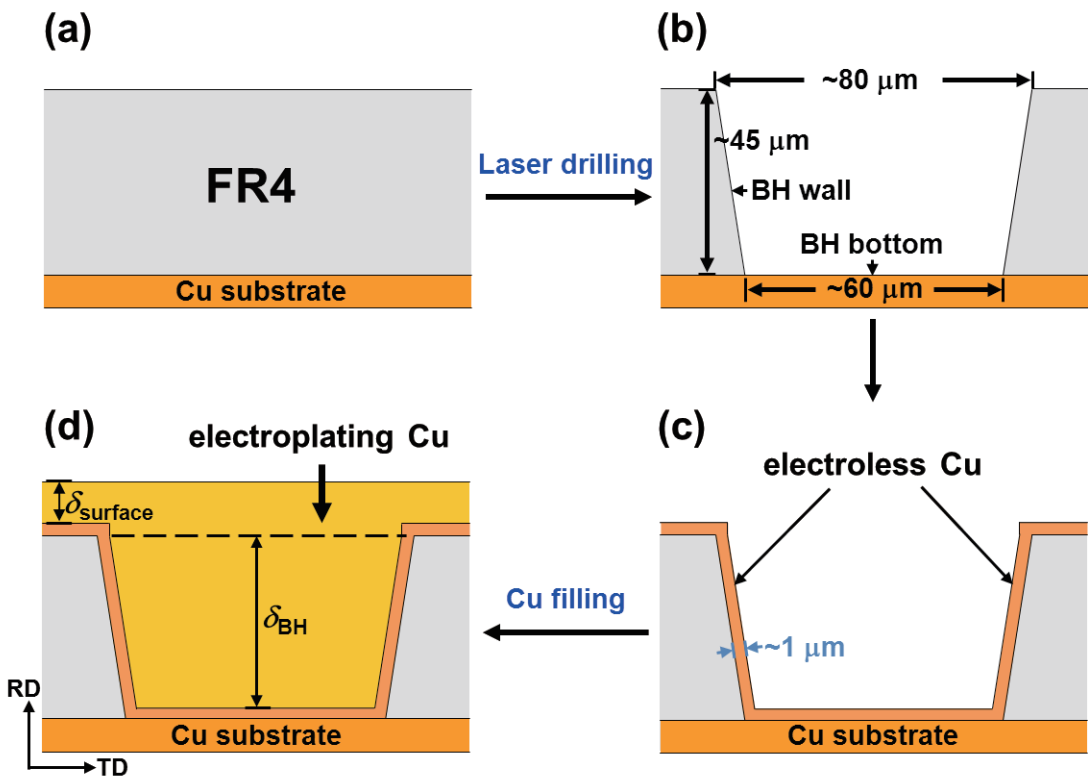


圖 1 本研究之盲孔製程及電鍍銅填孔流程示意圖。本圖引用自文獻<sup>(8)</sup>。

JEOL 7001F) 搭配 EBSD 對電鍍銅晶體結構特徵，如晶界 (grain boundary)、雙晶結構 (twin structure)、以及晶體取向 (crystallographic orientation) 等，進行分析。電子顯微鏡的操作電壓設在 15 千伏 (keV)、掃描步長則固定為 0.5  $\mu\text{m}$ 。EBSD 的數據分析係藉由 TSL-OIM (version 6.0) 分析軟體，依需求由樣品的橫向 (transverse direction, TD)、縱向 (rolling direction, RD)、及法向 (normal direction, ND) 進行分析。其中，TD、RD、及 ND 分別代表垂直於盲孔孔壁、基材表面、及拋光橫截面之方向，如圖 1 所示。

### 三、結果與討論

圖 2 為在不同電鍍時間 ( $t$ ) 下，電鍍銅填充盲孔的情形。依照不同的沉積速率，電鍍銅填充盲孔大致可分成三個不同的沉積階段：(1) 沉積初期 ( $t = 20\text{--}25\text{ min}$ )，此時電鍍銅係以共構 (conformal) 方式沉積 (如圖 2a–b 所示)；(2) 向上沉積期 ( $t = 25\text{--}35\text{ min}$ )，電鍍銅由盲孔底部快速沉積向上 (如圖 2b–d 所示)；(3) 沉積末期 ( $t = 35\text{--}80\text{ min}$ )，電鍍銅沉積至孔口時速度趨緩。此時電鍍銅的沉積行為與面銅相似，但仍擁有較快的沉積速率，最終孔銅則與面銅趨於整平 (如圖 2d–f 所示)。

為了量化電鍍銅於盲孔結構中的生長機制，我們量測了電鍍銅厚度並繪製其隨電鍍時間的變化於圖 3。其中盲孔底部之電鍍銅厚度及面銅厚度分別以符號  $\delta_{\text{BH}}$  及  $\delta_{\text{surface}}$  表示 (圖 1d)。如圖 3 所示，面銅厚度隨時間呈線性增長 (約 0.43  $\mu\text{m}/\text{min}$ )，符合法拉第第一定律。相較之下，孔銅的沉積速率在不同電鍍時間下則有顯著差異。在沉積初期 ( $t = 20\text{--}25\text{ min}$ )，孔銅沉積速率

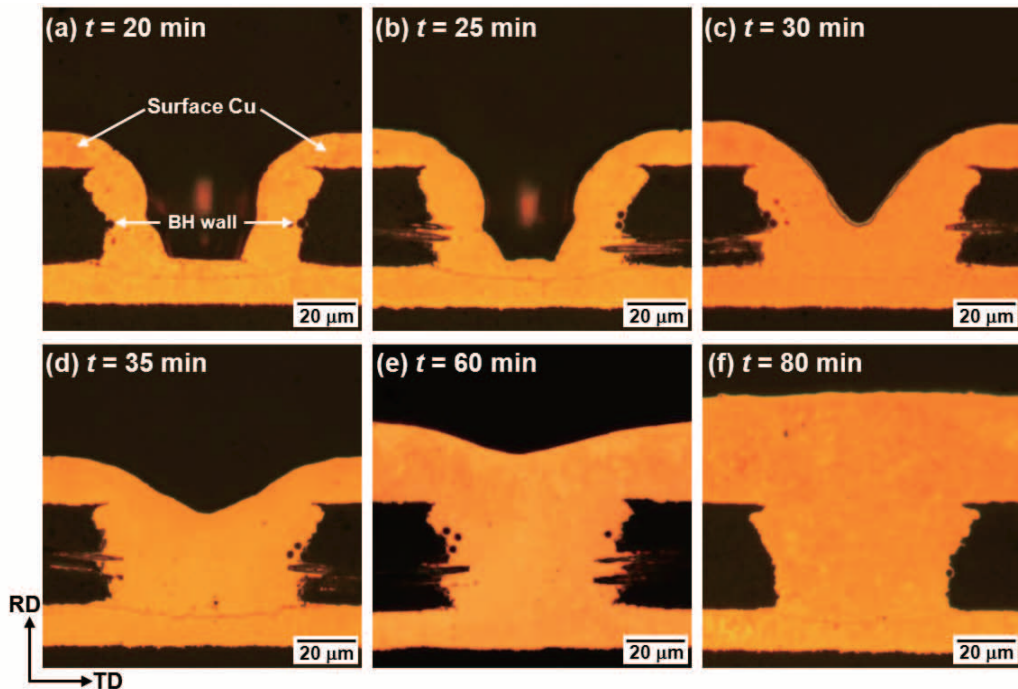


圖 2 (a)-(f) 在不同電鍍時間 ( $t$ ) 下，電鍍銅在盲孔結構中之填孔情形：(a) 20 min；(b) 25 min；(c) 30 min；(d) 35 min；(e) 60 min；(f) 80 min。本圖引用自文獻 (8)。

約為  $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ ；在向上沉積期 ( $t = 25\text{--}35 \text{ min}$ )，該速率則大幅上升至約  $2.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 。在沉積末期 ( $t = 35\text{--}80 \text{ min}$ )，由於盲孔正上方的沉積銅較難直接歸類為孔銅（並非孔內之沉積銅），因此未列入孔銅沉積速率作計算。

上述之孔銅與面銅的生長行為差異主要源於電鍍液內的添加劑。這些添加劑可用於提高鍍銅填孔的信賴度，例如避免包孔現象發生。常見之有機添加劑有抑制劑 (suppressor)、整平劑、以及光澤劑等三劑。其中，抑制劑又名為運載劑，而光澤劑亦可稱之為加速劑 (accelerator)。根據文獻<sup>(9)</sup>，抑制劑與整平劑主要常分佈於孔口及面銅，而加速劑則主要分佈於孔底。

過去幾年美國國家標準技術研究 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 的 Moffat 博士等人<sup>(10)</sup> 特別針對小尺寸盲孔結構 ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) 中之加速劑覆蓋率與鍍銅沉積速率的關係作深入探討，並提出下列數學模式：

$$\frac{d\theta_{\text{catalyst}}}{dt} = \kappa\nu\theta_{\text{catalyst}} \quad (1)$$

其中  $d\theta_{\text{catalyst}}/dt$ 、 $\kappa$ 、 $\nu$  及  $\theta_{\text{catalyst}}$  分別代表加速劑覆蓋率的變化速率、鍍銅曲率、鍍銅面積之變化速率、及加速劑的覆蓋率。

Moffat 等人利用此一數學模式，進一步模擬加速劑在填充盲孔過程中覆蓋率的演進情形，如圖 4 所示。根據圖 4a 右邊的顏色尺標，圖中顏色越紅則表示加速劑覆蓋率越高，也代表該處銅離子沉積速率越快。依照加速劑覆蓋率的演進，可大致將盲孔填充過程區分為三個不同階段：(1) 起初各位置的加速劑覆蓋率 ( $\theta_{\text{catalyst}}$ ) 皆相同，唯獨盲孔底部兩側凹角處較高。此差異使該處電鍍銅以斜面的形貌進行沉積，如圖 4b 所示。隨著電鍍時間 ( $t$ ) 增加，孔底兩側凹角處之斜面將逐漸靠近。當兩斜面前端接觸後會形成一凹面形狀。因該凹面處之曲率 ( $\kappa$ ) 較大，因此加速劑將於此凹面處快速累積 ( $d\theta_{\text{catalyst}}/dt$  值上升)，進而加快鍍銅向上的沉積速率。(2) 隨著電鍍時間 ( $t$ ) 增加，凹面處所累積的加速劑濃度差導致兩側孔壁逐漸被由下往上沉積的鍍銅所覆蓋。而原本覆蓋於兩側孔壁的加速劑將轉移至中間凹面處持續累積。此時鍍銅向上沉積的速率遠大於兩側橫向生長速率，進而達到 superfilling 的效果。(3) 當鍍銅填充至孔口後，因孔上方的電鍍銅沉積速率比兩側基材板上快，凹面處的曲率反轉進而導致累積於凹面處的加速劑覆蓋率減小。最後，則在盲孔表面形成一凸塊 (bump) 形貌。根據上述，Moffat 等人得出了盲孔填孔之作用機構 (如圖 4)，並將其稱為 curvature enhanced accelerator coverage (CEAC)。

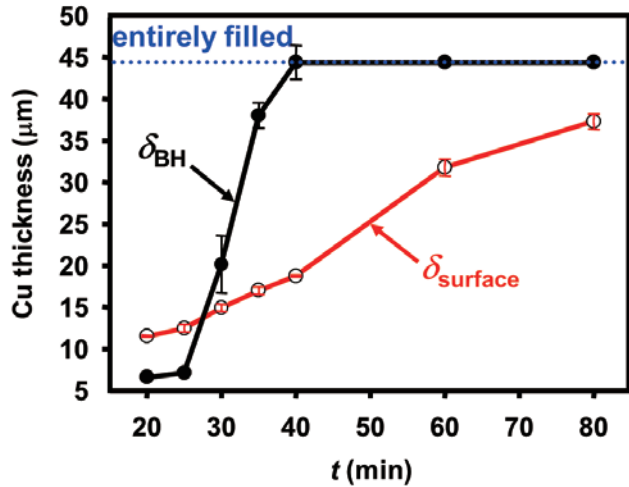


圖 3 孔銅厚度 ( $d_{\text{BH}}$ ) 以及面銅厚度 ( $\delta_{\text{surface}}$ ) 隨電鍍時間 ( $t$ ) 的變化關係。本圖引用自文獻<sup>(8)</sup>。

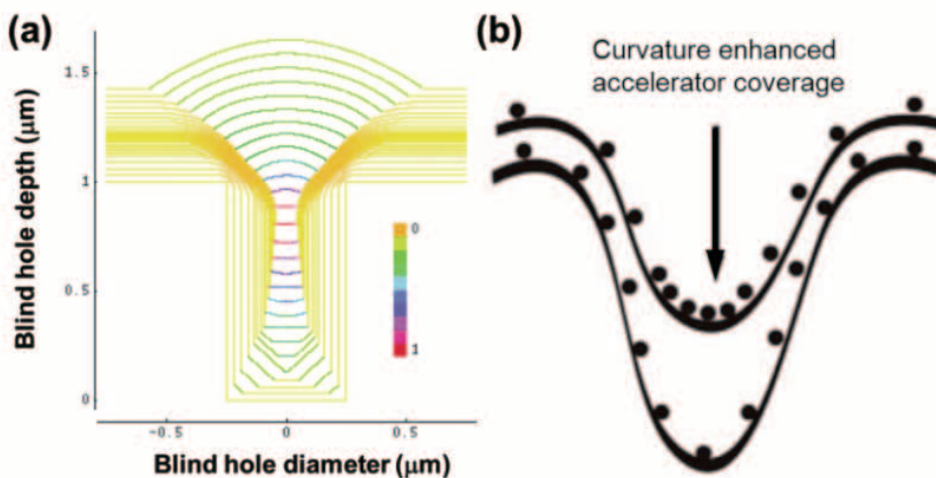


圖 4 (a) 盲孔內加速劑的覆蓋率 ( $\theta_{\text{catalyst}}$ ) 於電鍍過程中之演進模擬圖<sup>(10)</sup>；(b) 曲率 ( $\kappa$ ) 與加速劑覆蓋率 ( $\theta_{\text{catalyst}}$ ) 之關係示意圖<sup>(11)</sup>。

由本研究結果顯示（如圖 2a-f），較大尺寸盲孔之填孔過程亦大致遵循過程亦大致遵循 CEAC 機制進行。然而，本研究結果並無凸塊形成於銅表面（如圖 2f）。這是因為當整平劑達到一定濃度時，即會抑制凸塊的生成<sup>(9)</sup>。

為了進一步探討電鍍銅在不同時期的晶體結構特徵，以下研究特使用 EBSD 對 80 min 的樣品（圖 2f）進行分析。圖 5a 為  $t = 80 \text{ min}$ （對應圖 2f）時，盲孔中之電鍍銅晶體取向圖（crystallographic orientation map）。分析方向為樣品橫向（TD）。其中，I 區對應的是電鍍銅的沉積初期，II 區是向上沉積期，而 III 區則是沉積末期（即面銅）。另外，紅色區域則表示該處的銅晶格由橫向觀察呈  $\langle 001 \rangle$  方向，藍色區域表示銅晶格呈  $\langle 111 \rangle$  方向，綠色區域則表示銅晶格呈  $\langle 101 \rangle$  方向。故不同顏色則代表晶粒取向的不同。如圖 5a 所示，I 區以藍色及紫色區塊居多，這表示電鍍銅係以  $\langle 111 \rangle$  為主要之擇優取向（preferred orientation）（分析方向為 TD）。反極圖（inverse pole figure, IPF）（圖 5b）結果亦顯示  $[111] \parallel \text{TD}$  有較高比例，印證了上述說法。此結果與電鍍銅填充通孔之沉積初期的擇優取向相同<sup>(4-7)</sup>。

然而相較於 I 區，II 區的顏色卻呈現較隨機之分佈情形（如圖 5a），這代表該區電鍍銅在 TD 方向上並沒有明顯的擇優取向。本研究推測會造成此現象是因為隨著電鍍時間增長，電鍍銅在孔底的沉積方向逐漸由橫向（TD）轉往縱向（RD）。故而以一特定轉變角度進行斜向生長（如圖 2c 所示）。我們將此轉變角度定義為 takeoff angle (TOA)，如圖 5a 右上插圖所示。圖 5c 為對應圖 5a 中 II 區之  $(111)$  極圖（pole figure, PF）。由圖 5c 所示， $[111]$  取向強度在  $\text{TOA} = 15^\circ\text{--}30^\circ$  間明顯較高。進一步分析更發現其 TOA 極值落在  $21.43^\circ$ 。依此結果，本研究改以  $\text{TOA} = 20^\circ$  對 II 區（向上沉積期）進行分析。根據圖 6a 的結果可得知，II 區以藍色及紫色區塊居多，這表示當分析方向由橫向（ $\text{TOA} = 0^\circ$ ）改為  $\text{TOA} = 20^\circ$  時，該區之電鍍銅亦以  $\langle 111 \rangle$  為主要擇優取向。圖 6b 為  $t = 80 \text{ min}$  時，III 區電鍍銅（即面銅）之銅晶體取向圖（分析方向為 RD, i.e.,  $\text{TOA} = 90^\circ$ ）。如圖所示，III 區以藍色及綠色區塊居多，這也表示電鍍銅係以  $\langle 111 \rangle$  及

$\langle 101 \rangle$  為主要擇優取向。綜合上述資訊，電鍍銅於盲孔填充過程中，其擇優取向經歷了兩次轉變。亦即從沉積初期  $[111] \parallel \text{TD}$  ( $\text{TOA} = 0^\circ$ ) 轉向  $[111] \text{TOA} (= 20^\circ)$  (向上沉積期)，最後再轉為  $[111] \parallel \text{RD} + [101] \parallel \text{RD}$  進行沉積 (沉積末期)。

在室溫下，銅為面心立方結構 (face-centered cubic, FCC)。一般來說，晶體在結晶過程中，原子傾向由最密堆積面 (closest packed plane) 開始進行堆疊生長<sup>(12)</sup>。而  $\{111\}$  對於銅原子有著最低的表面能<sup>(13)</sup>，因此為銅沉積的理想堆疊取向。在沉積初期，孔壁上的電鍍銅大致以橫向 (TD) 沉積，如圖 2a-b 所示。該時期之電鍍銅係以  $[111] \parallel \text{TD}$  為主要擇優取向，如圖 5b 所示。此結果即顯示，該區電鍍銅正以具最低表面能方向進行沉積。有趣的是，因為盲孔之特殊

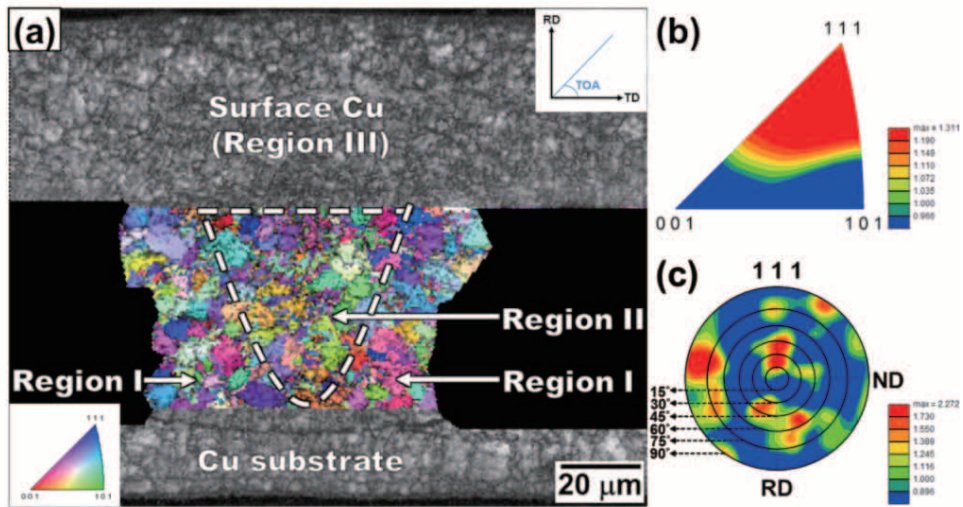


圖 5 (a) 在  $t = 80 \text{ min}$  時，盲孔中電鍍銅之銅晶體取向圖 (分析方向為 TD, i.e.,  $\text{TOA} = 0^\circ$ )；(b) 對應圖 5a 中 I 區之反極圖；(c) 對應圖 5a 中 II 區之  $(111)$  極圖。本圖引用自文獻<sup>(8)</sup>。

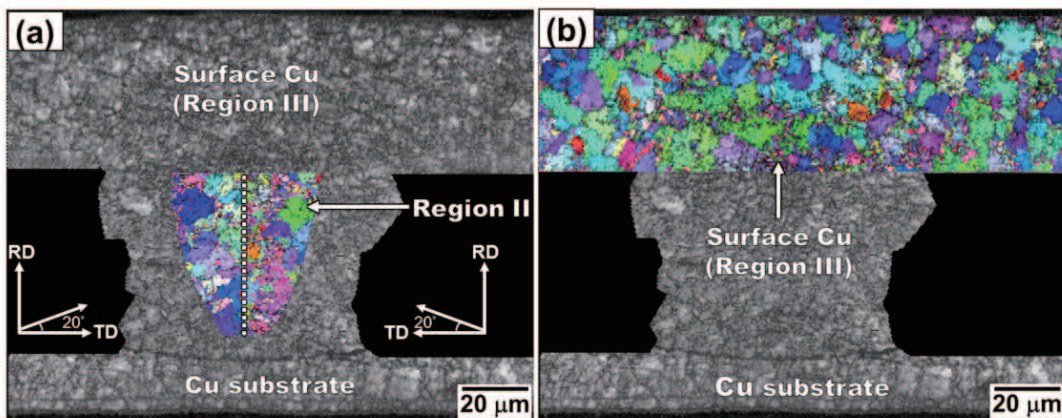


圖 6 (a) 在  $t = 80 \text{ min}$  時，II 區電鍍銅之銅晶體取向圖 (分析方向為  $\text{TOA} = 20^\circ$ )；(b) 在  $t = 80 \text{ min}$  時，III 區電鍍銅 (即面銅) 之銅晶體取向圖 (分析方向為 RD, i.e.,  $\text{TOA} = 90^\circ$ )。本圖引用自文獻<sup>(8)</sup>。

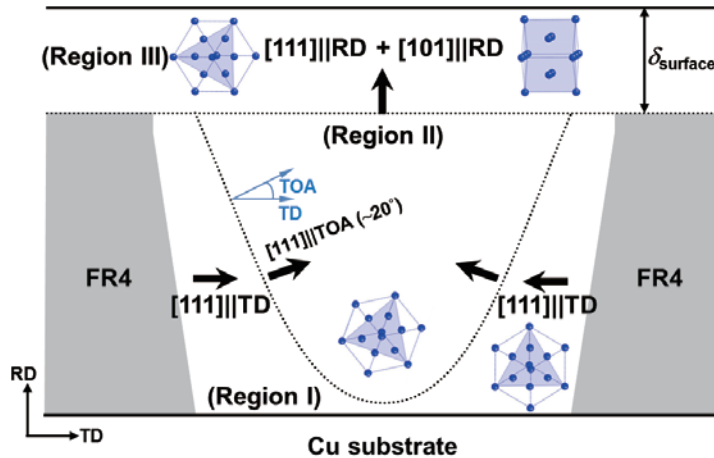


圖 7 盲孔中電鍍銅晶粒之擇優取向演進示意圖。

幾何結構限制，孔內電鍍銅的沉積方向並非固定於 TD (如圖 2)。隨電鍍時間 ( $t$ ) 增長，電鍍銅的沉積方向逐漸由 TD 轉往 RD ( $\text{TOA} = 90^\circ$ )。另外，Zhang 等人<sup>(14)</sup>指出在面心立方 (FCC) 結構材料中的 (110) (同本研究中的 [101] 取向)、(100)、(511)、與 (211) 等平面，具有較低的應變能。在沉積末期，除 [111]||RD 取向外，電鍍銅也以 [101]||RD 為擇優取向。此現象即反映該區電鍍銅亦朝較低應變能方向來進行沉積。上述盲孔中電鍍銅形貌演進與晶粒之擇優取向關係彙整於圖 7。圖中，特繪出銅  $\langle 111 \rangle$  及  $\langle 101 \rangle$  取向之單位晶格示意圖。而粗黑箭頭則表示電鍍銅的沉積方向。

圖 8 為電鍍銅在 I、II、及 III 三區的晶界比例分佈情形。其中，紅色線代表兩相鄰晶粒取向差 ( $\theta$ ) 小於  $15^\circ$  的晶界。該晶界亦稱之為小角度晶界 (low angle grain boundaries, LAGBs)。藍色線則代表取向差等於  $60^\circ$  的晶界，且以  $\langle 111 \rangle$  為旋轉軸的雙晶界 (twin boundaries, TBs) (誤差在  $5^\circ$  內)。黑色線代表取向差大於  $15^\circ$  的晶界，該晶界則稱之為大角度晶界 (high angle grain boundaries, HAGBs)。故 HAGBs 數值中亦包含 TBs。如圖 8a 所示，銅晶粒取向差大致可被歸類為 HAGBs ( $>80\%$ )，其中含有高比例的雙晶結構。有趣的是，電鍍銅在各沉積時期的 LAGBs、HAGBs、和 TBs 比例大致相同。這也代表晶界分佈與電鍍時間無直接關係。在過去通孔填充之相關研究<sup>(4-7)</sup>中，我們也發現極其相似的現象發生。此外，盲孔內電鍍銅的 HAGBs 比例與狗骨頭沉積模式<sup>(4,5)</sup>相近，卻較蝴蝶沉積模式<sup>(6,7)</sup>低約 10%。此結果顯示降低噴流速度 (約 2 l/min) 將使 HAGBs 比例下降。根據文獻<sup>(15)</sup>，高比例的 HAGBs 能有效阻止滑移變形。而電鍍銅具高 TBs，則可實現高拉力強度且不影響其導電性<sup>(16-21)</sup>。因此隨著 HAGBs 比例下降，將使電鍍銅的機械性質變弱。

在通孔填充研究<sup>(4-7)</sup>中，電鍍銅晶粒之相關與非相關取向差分佈分析已被建立。該結果顯示電鍍銅的晶界並非隨機分佈，而是存在著一定數量的特殊晶界。特殊晶界一般可用重合位置點陣晶界 (coincident site lattice, CSL) 來加以分析。圖 8b 呈現盲孔內電鍍銅的 CSL 分佈情況。分析結果顯示，無論 I、II、或 III 區，CSL 都以  $\Sigma 3$  (以  $\langle 111 \rangle$  為旋轉軸轉  $60^\circ$ , i.e., TBs) 比例最高 (約 22%)， $\Sigma 9$  (以  $\langle 101 \rangle$  為旋轉軸轉  $38.9^\circ$ ) 比例次之 (約 5%)。其中，I 區的 TBs (即

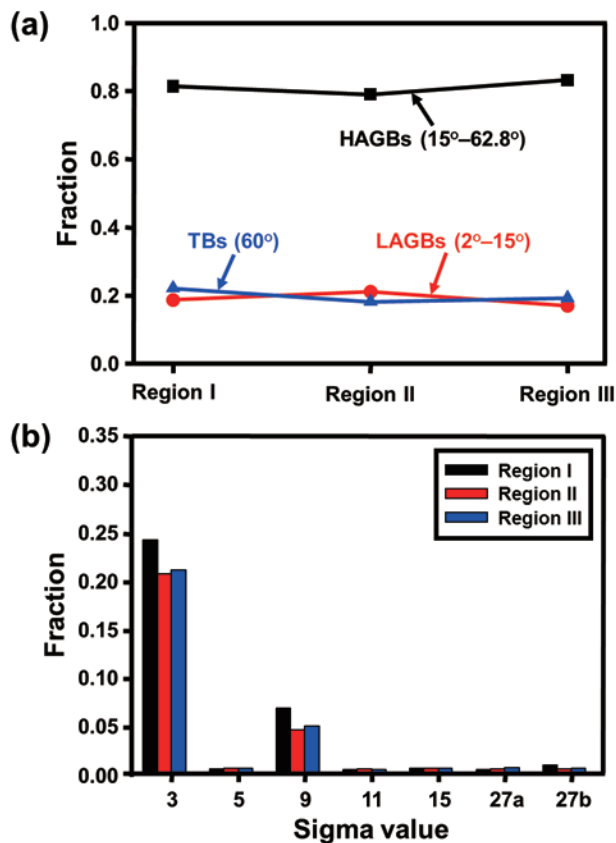


圖 8 盲孔填充之 I、II、及 III 區的 (a) 晶界分佈；(b) 重合位置點陣晶界 (coincident site lattice, CSL)。本圖引用自文獻<sup>(8)</sup>。

$\Sigma 3$ ) 比例稍微較高。根據 Nemoto 等人的研究<sup>(22)</sup> 指出，電鍍過程中  $\Sigma 3$  的生成，主要是因為雜質 (例如硫) 在晶界上的堆積而造成堆疊錯位能 (stacking fault energy) 下降所致。硫通常來自電鍍液添加劑 (例如加速劑)。根據文獻<sup>(23-25)</sup>，CEAC 機制中加速劑在盲孔底部會有濃度累積的現象產生，如圖 4 所示。這可能即是造成 I 區產生較高  $\Sigma 3$  的原因。

#### 四、結 論

本研究使用 OM 與 FE-SEM 搭配 EBSD 分析系統，探討電鍍銅在盲孔結構中的形態演變和微結構特徵，包括晶界、雙晶結構、及晶體取向等。其中電鍍銅的生長形態大致可區分成三個不同時期。在沉積初期 ( $t = 20-25$  min)，電鍍銅係以共構 (conformal) 方式在盲孔孔壁 (沿 TD 方向) 及面銅表面 (沿 RD 方向) 沉積。且面銅的沉積行為遵守法拉第第一定律 (沉積速率約  $0.4 \mu\text{m}/\text{min}$ )。隨後，在向上沉積期 ( $t = 25-35$  min)，電鍍銅從盲孔底部快速沉積至開口處 (沉積速率約  $2.6 \mu\text{m}/\text{min}$ )，依循 CEAC 機制填孔。最後，電鍍銅在沉積末期 ( $t = 35-80$  min) 的沉積行為則與面銅 (沿 RD 方向) 相似，但仍擁有較快的沉積速率。故而造成孔銅與面銅趨於整平。

EBSD 分析結果則顯示，電鍍銅在沉積初期主要係以  $[111]\parallel TD$  為擇優取向。在向上沉積期，電鍍銅改以  $[111]\parallel TOA (= 20^\circ)$  進行沉積（平行鍍銅之沉積方向）。在沉積末期，電鍍銅則轉以  $[111]\parallel RD + [101]\parallel RD$  為主要擇優取向。上述觀察結果顯示  $[111]$  和  $[101]$  晶體取向會沿著電鍍銅的沉積方向進行改變。另外，重合位置點陣（CSL）分析則顯示，高角度晶界占有很大的比例（ $> 80\%$ ）。其中尤以  $\Sigma 3$ （以  $\langle 111 \rangle$  為旋轉軸轉  $60^\circ$ ）和  $\Sigma 9$ （以  $\langle 101 \rangle$  為旋轉軸轉  $38.9^\circ$ ）為主要特殊晶界，且其晶界比例與電鍍時間（ $t$ ）無直接關係。本研究建立不同電鍍時間下，盲孔填充之電鍍銅宏觀形貌與微觀晶體特徵的演進情形。此一寶貴資訊將可增進吾人對盲孔填充的瞭解，並提供電子工業未來所需之電鍍銅填孔技術提升的重要參考依據。

## 五、致 謝

本研究承蒙行政院科技部計畫（MOST103-2221-E-155-010 & NSC103-2622-E-155-001）支持。通訊作者（何政恩）要特別感謝郭瑞昭教授（國立成功大學材料科學及工程學系），以及陳志慶博士（國立中山大學材料與光電科學學系）所提供之 EBSD 測試協助。

## 六、參考文獻

- (1) H. Y. Hsiao, C. M. Liu, H. W. Lin, T. C. Liu, C. L. Lu, Y. S. Huang, C. Chen, and K. N. Tu, *Science*, 336, p. 1007, 2012.
- (2) S. H. Kim, J. H. Kang, and S. Z. Han, *Mater. Trans.*, 51, p. 659, 2010.
- (3) H. Kadota, R. Kanno, M. Ito, and J. Onuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14, p. D48, 2011.
- (4) C. E. Ho, C. W. Liao, C. X. Pan, H. J. Chen, J. C. Kuo, and D. Chen, *Thin Solid Films*, 544, p. 412, 2013.
- (5) 何政恩、廖成偉、花馨慧、陳宏杰，中國鑛冶工程學會會刊，57 卷 2 期，125 頁，2013。
- (6) C. E. Ho, W. Z. Hsieh, C. C. Chen, and M. K. Lu, *Surf. Coat. Tech.*, 259(B), p.262, 2014.
- (7) 陳昶志、呂名凱、謝宛蓁、許令煌、何政恩，中國鑛冶工程學會會刊，58 卷 1 期，62 頁，2014。
- (8) C. E. Ho, L. H. Hsu, C. C. Chen, and M. K. Lu, *Thin Solid Films*, 572, p.232, 2014.
- (9) W. P. Dow, H. S. Huang, M. Y. Yen, and H. C. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, 152, p. C425, 2005.
- (10) T. P. Moffat, D. Wheeler, and D. Josell, *Electrochem. Soc. Interface*, 13, p. 46, 2004.
- (11) T. P. Moffat and D. Josell, *Isr. J. Chem.*, 50, p. 312, 2010.
- (12) L. Chen, L. P. Wang, Z. X. Zeng, and T. Xu, *Surf. Coat. Tech.*, 201, p. 599, 2006.
- (13) B. Hong, C. H. Jiang, and X. J. Wang, *Mater. Trans.*, 49, p. 275, 2008.
- (14) J. M. Zhang and K. W. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 218, p. 245, 2003.
- (15) Z. F. Zhang and Z. G. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, 284, p. 285, 2000.
- (16) L. Lu, Y. F. Shen, X. H. Chen, L. H. Qian, and K. Lu, *Science*, 304, p. 422, 2004.
- (17) S. D. Dahlgren, W. L. Nicholson, M. D. Merz, W. Bollmann, J. F. Devlin, and R. Wang, *Thin Solid Films*, 40, p. 345, 1977.
- (18) C. N. Liao, K. C. Chen, W. W. Wu, and L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 87, p. 141903-1, 2005.
- (19) Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin, and K. Lu, *Scr. Mater.*, 52, p. 989, 2005.
- (20) L. Lu, X. Chen, X. Huang, and K. Lu, *Science*, 323, p. 607, 2009.
- (21) M. Y. Cheng, K. W. Chen, T. F. Liu, Y. L. Wang, and H. P. Feng, *Thin Solid Films*, 518, p. 7468, 2010.
- (22) T. Nemoto, T. Fukino, S. Tsurekawa, X. Gu, A. Teramoto, and T. Ohmi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, p. 066507-1, 2009.
- (23) D. Josell, D. Wheeler, W. H. Huber, and T. P. Moffat, *Phys. Rev. Lett.*, 87, p.016102-1, 2001.
- (24) D. Josell, D. Wheeler, W. H. Huber, J. E. Bonevich, and T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, 148, p. C767, 2001.
- (25) T. P. Moffat, D. Wheeler, W. H. Huber, and D. Josell, *Solid-State Lett.*, 4, p. C26, 2001.

\*